



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

CUESTIONES –SOLUCIONES

1. Para los elementos He, O, F y N, el orden creciente de la primera energía de ionización es:
- N, O, F, He
 - O, N, F, He
 - F, N, O, He
 - O, N, He, F

La energía de ionización disminuye al descender en un grupo (aumenta el tamaño del átomo) y, en términos generales, aumenta con el número de electrones **p** (con el periodo), por lo que al estar todos los elementos que se citan en el mismo periodo, el orden será O, N, y F, respecto al helio, al ser un gas noble tiene su capa electrónica completa por lo que tendrá una energía de ionización mayor. La anomalía en la posición relativa del O y el N es debido a la mayor repulsión electrónica en la configuración $p^4(O)$ respecto a la más estable del N con los tres electrones desapareados. La respuesta es la **opción b**. Los datos experimentales son respectivamente: 1314, 1402, 1681, 2372 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. Dentro de los elementos de un mismo período de la tabla periódica, el aumento del número atómico va acompañado de:
- Aumento del radio atómico
 - Aumento del carácter metálico
 - Aumento de la electronegatividad
 - Aumento del número de niveles de energía disponibles de los electrones

a. Es **falsa**, el tamaño, en líneas generales, va disminuyendo su valor con el número atómico en el periodo, pero con oscilaciones dependiendo de la ocupación en los distintos orbitales
b. Es **falsa**, el carácter metálico está vinculado a los electrones en orbitales **s** y **d** con lo que, al aumentar el número atómico en el periodo, el carácter disminuirá.
c. Es **cierta**, al aumentar el número atómico, los electrones están más ligados al núcleo ya que el tamaño disminuye y la carga nuclear efectiva aumenta.
d. Es **falsa**, el número de niveles de energía disponibles es el mismo para todos los átomos

3. De las moléculas que se relacionan a continuación, indique la que es de esperar que sea polar:
- CCl_4
 - SO_2
 - BF_3
 - N_2

La polaridad de una molécula depende de la polaridad de los enlaces, debida a la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman el enlace, y de la geometría de la molécula. El CCl_4 tiene enlaces polares y una geometría tetraédrica simétrica que genera un momento dipolar total nulo. El BF_3 es una molécula con enlaces polares y geometría triangular plana, lo





XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

que da lugar a un momento dipolar total nulo. El nitrógeno es lineal con enlace no polar y momento dipolar nulo. La molécula de SO_2 tiene enlaces polares y geometría angular, lo que resulta en un momento dipolar total no nulo. La respuesta es la **opción b**

4. Indique las moléculas que tienen la misma geometría:
- NH_3 y BF_3
 - SCl_2 , H_2O y CO_2
 - SCl_2 y H_2O**
 - SCl_2 y CO_2

La molécula de NH_3 presenta geometría de pirámide trigonal; la de BF_3 presenta geometría triangular plana; la de SCl_2 y la de H_2O son angulares y la molécula de CO_2 es lineal, luego la única respuesta correcta es la **opción c**

5. Si los elementos **X** ($Z = 17$) e **Y** ($Z = 20$) se unen para formar un compuesto, indique la afirmación que es correcta:
- El compuesto formado tiene una estequiometría **YX**
 - A temperatura ambiente será un líquido fácilmente evaporable
 - El enlace entre los elementos se produce por compartición de electrones
 - No forma moléculas discretas**

El elemento **X** tiene una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ (no metal) y el elemento **Y** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ (metal). Se trata de la unión de un metal **Y** con un no metal **X**, de estequiometría YX_2 , que forma una red cristalina iónica. Por tanto, será un sólido formado por iones Y^{2+} y X^- unidos por fuerzas electrostáticas, que no formará moléculas discretas. La respuesta es la **opción d**

6. Para un compuesto iónico de fórmula XY , la energía de red **no depende** de
- La masa atómica de los iones X^{n+} e Y^{n-}**
 - El radio de los iones X^{n+} e Y^{n-}
 - La carga de los iones X^{n+} e Y^{n-}
 - La estructura cristalina de XY

La energía de red depende del radio y carga de cada ion, así como de su organización en la red cristalina. La respuesta es la **opción a**

7. El punto de ebullición normal del metano es 111,7 K y el del neón es 27,1 K, esto es debido a que:
- Los enlaces covalentes entre las moléculas de metano son más fuertes que las fuerzas de dispersión entre los átomos de neón
 - Las fuerzas de dispersión entre las moléculas de metano son más fuertes que las que hay entre los átomos de neón**
 - Las moléculas de metano tienen enlaces de hidrógeno cosa que no ocurre entre los átomos de neón



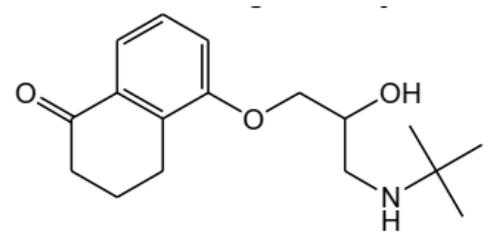
XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

- d. El metano es un compuesto mientras que el neón es un elemento

La interacción entre las moléculas de metano o entre los átomos de neón es debida a fuerzas de dispersión que serán mayores a medida que la molécula o átomo sean mayores, por lo que es mayor en el metano.

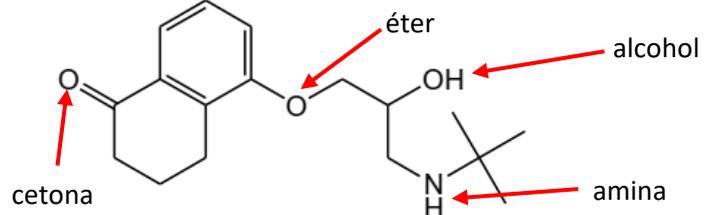
La transición de líquido a vapor (ebullición) supone vencer las fuerzas intermoleculares que operan en la sustancia. Al ser mayores estas fuerzas en el metano, su transición de líquido a vapor necesitará un aporte energético mayor que en el caso del neón. La respuesta es la **opción b**

8. El levobunolol cuya fórmula es la de la figura, se usa para el tratamiento de glaucoma, enfermedad degenerativa del nervio óptico, los grupos funcionales contenidos en la estructura de levobunolol son:



- a. Amina, cetona, éter, fenol
b. **Amina, cetona, éter, alcohol**
c. Amida, cetona, éter, alcohol
d. Amida, cetona, éster, alcohol

La respuesta es la **opción b**



9. Para obtener $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ debemos hacer reaccionar:

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con CH_3COOH
b. CH_3OH con CH_3COOH
c. **CH_3OH con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$**
d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

Lo que deseamos obtener es un éster que se obtiene por reacción entre un ácido y un alcohol. Como el éster es el propanoato de metilo, sus precursores serán el ácido propanoico y el metanol. La respuesta es la **opción c**

10. Para preparar 200 mL de una disolución acuosa 1,00 M de nitrato de potasio a partir de 200 mL de una disolución acuosa 0,80 M de la misma sal, se puede:

- a. Añadir 0,20 mol de nitrato de potasio
b. **Añadir 4,04 g de nitrato de potasio sólido**
c. Evaporar 20 mL de agua
d. Añadir 20 mol de agua



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

Mol de KNO_3 en la disolución 1,00 M:

$$0,200 \text{ L} \cdot \frac{1,00 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,200 \text{ mol KNO}_3$$

Mol de KNO_3 en la disolución 0,80 M:

$$0,200 \text{ L} \cdot \frac{0,80 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,160 \text{ mol KNO}_3$$

Masa de KNO_3 a añadir:

$$(0,200 - 0,160) \text{ mol KNO}_3 \times \frac{101,10 \text{ g KNO}_3}{1 \text{ mol KNO}_3} = 4,04 \text{ g KNO}_3$$

11. Una mezcla de 1,60 g de clorato de potasio y de cloruro de potasio, se calentó hasta lograr la completa descomposición del clorato de potasio en cloruro de potasio y oxígeno. Después de la descomposición, el residuo sólido tiene una masa de 1,02 g. La composición de la mezcla sólida original es:
- 62,2 % de KClO_3 , 37,8 % de KCl
 - 36,2 % de KClO_3 , 63,8 % de KCl
 - 92,5 % de KClO_3 , 7,5 % de KCl
 - 49 % de KClO_3 , 51 % de KCl

Alternativa 1

Si designamos como x la masa (g) de KClO_3 en la mezcla inicial y como y la masa (g) de KCl en esa mezcla, $x + y = 1,6$ g. La reacción de descomposición del KClO_3 está representada por la ecuación $\text{KClO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{KCl}(\text{s}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g})$. Si descomponen x g de KClO_3 , se originan $\frac{x}{M(\text{KClO}_3)}$

mol de $\text{KCl}(\text{s})$ que corresponde a una masa de $\frac{x}{M(\text{KClO}_3)} \cdot M(\text{KCl}) = 0,608x$. Por tanto, en la mezcla final $0,608x + y = 1,02$ g de $\text{KCl}(\text{s})$. Resolviendo el sistema de dos ecuaciones

$$x + y = 1,6 \text{ g}$$

$$0,608x + y = 1,02 \quad x = 1,48 \text{ g de KClO}_3(\text{s}) \text{ en la mezcla inicial}$$

$$\% \text{KClO}_3 = \frac{1,48 \text{ g}}{1,60 \text{ g}} \cdot 100 = 92,5 \% \quad \% \text{KCl} = 7,5 \%$$

La respuesta correcta es la opción **c**

Alternativa 2.

Masa de oxígeno liberada del $\text{KClO}_3 = 1,60$ g mezcla - $1,02$ residuo = $0,58$ g O

$$0,58 \text{ g O} \times \frac{1 \text{ mol O}}{16,00 \text{ g O}} \times \frac{1 \text{ mol KClO}_3}{3 \text{ mol O}} \times \frac{122,55 \text{ g KClO}_3}{1 \text{ mol KClO}_3} = 1,48 \text{ g KClO}_3$$

Porcentaje de KClO_3 :

$$\frac{1,48 \text{ g KClO}_3}{1,60 \text{ g mezcla}} \times 100 = 92,5 \% \text{ KClO}_3$$

Porcentaje de KCl : $100 - 92,5 = 7,5 \% \text{ KCl}$. La respuesta es la **opción c**

12. Se diluyen 400 mL de una disolución acuosa de ácido sulfúrico del 98 % en masa y densidad $1,8 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, con 1,000 L de agua. El porcentaje en masa del ácido sulfúrico en la disolución final es:
- 39,2 %
 - 28,6%
 - 41,0 %





XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

d. 98,0 %

Masa total de la disolución:

$$400 \text{ cm}^3 \text{ dis} \times \frac{1,8 \text{ g dis}}{1 \text{ mL dis}} = 720 \text{ g de disolución}$$

Masa de H₂SO₄ en la disolución:

$$720 \text{ g de disolución} \times \frac{98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g dis}} = 706,2 \text{ g H}_2\text{SO}_4$$

Masa de agua en la disolución: 720 g dis - 706,2 g H₂SO₄ = 13,82 g H₂O

Masa total de agua en la disolución final: 1000 g añadido + 13,82 g = 1013,82 g

Masa total de la disolución final: 1013,8 g H₂O + 706,2 g H₂SO₄ = 1720,02 g dis

Porcentaje en masa H₂SO₄:

$$\frac{706,2 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{1720,02 \text{ g dis}} \times 100 = 41,0 \% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

13. En la reacción de neutralización en medio acuoso del ácido nítrico con hidróxido de potasio $\Delta_r H = -56 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cuando en el transcurso de la reacción se desprenden 112 kJ es que se han mezclado:
- 1 mol de ácido nítrico y 1 mol de hidróxido de potasio
 - 1 mol de ácido nítrico y 2 mol de hidróxido de potasio
 - 3 mol de ácido nítrico y 1 mol de hidróxido de potasio
 - 4 mol de ácido nítrico y 2 mol de hidróxido de potasio

La reacción es: $\text{HNO}_3(\text{ac}) + \text{KOH}(\text{ac}) \rightarrow \text{KNO}_3(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$, como se han liberado 112 kJ, que es el doble de la entalpía de neutralización, habrán intervenido el doble del número de moles en proporción estequiométrica. Luego debe haber, al menos, 2 mol de cada una de las especies que reaccionan. Esta conclusión elimina las opciones a, b y c como correctas. La respuesta correcta es la **opción d**, en la que el reactivo limitante es el KOH que reaccionará con dos mol de HNO₃, liberando 112 kJ y quedando otros dos mol de HNO₃ sin reaccionar.

14. Considere los siguientes cambios:

- evaporación de una gota de acetona en la palma de la mano
- sublimación del hielo seco (CO₂ sólido)
- formación de cubitos de hielo a partir de agua líquida
- disolver sal común

Los cambios en los que se produce una disminución de entropía del sistema son:

- II y III**
- Todos
- I y IV**
- III**

Para que disminuya la entropía debe aumentar el orden del sistema, la única opción es la formación de cubos de hielo, al pasar de líquido a sólido (más ordenado). La respuesta es la **opción d**





XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

15. Dos muestras de metal, etiquetadas como A y B, absorben la misma cantidad de calor. La muestra A tiene una masa de 10,0 g y su temperatura aumenta en 38 °C. La muestra B tiene una masa de 20,0 g, y su temperatura aumenta 23 °C. ¿Qué muestra tiene la mayor capacidad calorífica específica?

a. Muestra A

b. Muestra B

c. Ambas muestras tienen la misma capacidad calorífica específica

d. Es imposible determinar a partir de la información suministrada

Aplicando la expresión $q_p = m \cdot C_p \cdot \Delta T$ a cada una de las muestras.

$$(q_p)_A = m_A \cdot (C_p)_A \cdot (\Delta T)_A \quad (q_p)_B = m_B \cdot (C_p)_B \cdot (\Delta T)_B \quad \text{y} \quad (q_p)_A = (q_p)_B$$

$$m_A \cdot (C_p)_A \cdot (\Delta T)_A = m_B \cdot (C_p)_B \cdot (\Delta T)_B \quad m_B = 2 \cdot m_A$$

$$m_A \cdot (C_p)_A \cdot 38 = 2 \cdot m_A \cdot (C_p)_B \cdot 23$$

$$(C_p)_A = \frac{2 \cdot 23}{38} (C_p)_B \quad (C_p)_A > (C_p)_B$$

La respuesta correcta es la **opción a**.

16. Para una reacción particular $\Delta_r H^\circ = -38,3 \text{ kJ}$ y $\Delta_r S^\circ = -113 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, esta reacción es:

a. Espontánea a todas las temperaturas

b. No espontánea a todas las temperaturas

c. Espontánea a temperatura inferiores a 66 °C

d. No espontánea a temperatura inferiores a 66 °C

Como la espontaneidad vendrá dada si $\Delta_r G < 0$, el caso límite ocurre cuando se anula.

En este caso: $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S = 0$, para que sea espontánea

$$T = -\frac{\Delta_r H}{\Delta_r S} = -\frac{-38,3 \times 10^3 \text{ J}}{-113 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}} = 338,9 \text{ K} \equiv 338,9 - 273 = 65,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

A temperaturas inferiores a 66 °C, $\Delta_r G < 0$ y el proceso es espontáneo. La respuesta es la **opción c**

17. La entalpía estándar de formación del $\text{NO}_2(\text{g})$ es $33,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. La energía del enlace nitrógeno oxígeno en esta sustancia es:

a. 469,0 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

b. 502,1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

c. 705,4 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

d. 738,5 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Enlace	Energía enlace ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{N} \equiv \text{N}$	945,4
$\text{O} = \text{O}$	498,4

La reacción descrita es: $\frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NO}_2(\text{g})$, $\Delta_r H^\circ = 33,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

Energía de los enlaces rotos: $\frac{1}{2} E(\text{N}_2) + 1 \cdot E(\text{O}_2)$

Energía de los enlaces formados: $2 \cdot E(\text{NO})$

Balance energético $\Delta_r H^\circ = [\frac{1}{2} E(\text{N}_2) + 1 \cdot E(\text{O}_2)] - 2 \cdot E(\text{NO})$, despejando y operando:

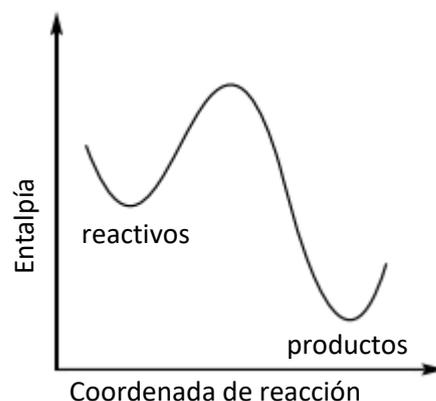
$E(\text{NO}) = \frac{1}{2} \{ [\frac{1}{2}(945,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + (498,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})] - 33,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \} = 469,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La respuesta es la **opción a**

18. La gráfica entalpía vs coordenada de reacción de un determinado proceso es la de la figura adjunta, entre las magnitudes que se citan a continuación:

- I. La constante de velocidad del proceso
- II. La constante de equilibrio del proceso

Indique las que aumentan con el aumento de temperatura:

- a. La **I**
- b. La **II**
- c. Ambas
- d. Ninguna



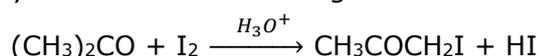
La gráfica representa un proceso exotérmico (los productos tienen menos energía que los reactivos) luego un aumento de temperatura desplaza al equilibrio en sentido endotérmico (hacia los reactivos) disminuyendo la constante de equilibrio.

Por el contrario, la constante de velocidad depende de la temperatura según una ley exponencial,

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Al aumentar T , E_a/RT disminuye, $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ aumenta y, por tanto, k aumenta. Luego la respuesta correcta es la **opción a**

19. La propanona reacciona con yodo en medio ácido según la ecuación:



Se disponen de los siguientes datos de velocidad y concentración para la reacción:

Experiencia	$[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]$ M	$[\text{I}_2]$ M	$[\text{H}_3\text{O}^+]$ M	Velocidad relativa
1	0,010	0,010	0,010	1
2	0,020	0,010	0,010	2
3	0,020	0,020	0,010	2
4	0,020	0,010	0,020	4

Indique la expresión de la velocidad de reacción correcta:

- a. $v = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] \times [\text{I}_2]$
- b. $v = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}]^2$
- c. $v = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] \times [\text{I}_2] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$
- d. $v = k[(\text{CH}_3)_2\text{CO}] \times [\text{H}_3\text{O}^+]$



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

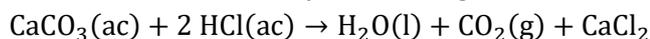
De las experiencias 1 y 2 se deduce que la velocidad es directamente proporcional a la concentración de acetona (al duplicar su concentración e duplica la velocidad).
De las experiencias 2 y 3 se deduce que la concentración de yodo no influye en la velocidad.
De las experiencias 3 y 4 se deduce que la velocidad es directamente proporcional a la concentración de oxidanio (al duplicar su concentración se duplica la velocidad).
La respuesta correcta es la **opción d**

20. La hidrogenación del CO(g) ocurre según: $\text{CO(g)} + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ $\Delta_r H^\circ > 0$, ¿cuál de los dos cambios que siguen aumenta el rendimiento en metanol?

- I. Aumento de la temperatura del sistema
 - II. Eliminación de $\text{CH}_3\text{OH}(\ell)$ según se va obteniendo
- a. El **I**
 - b. El **II**
 - c. **Ambos**
 - d. Ninguno

Al ser un proceso endotérmico un aumento de temperatura provoca que el sistema evolucione en el sentido endotérmico, es decir, hacia el aumento en la producción de metanol.
Si se va eliminado metanol, el sistema evoluciona produciendo más producto.
La respuesta correcta es la **opción c**

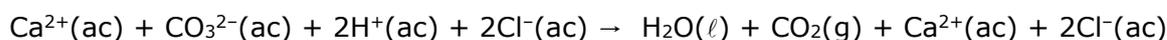
21. Se añade una muestra de carbonato de calcio a una disolución acuosa de ácido clorhídrico sin variación apreciable de volumen. La reacción que tiene lugar es:



Indique los cambios que se observan en la concentración de las especies que se citan:

- | | $[\text{H}_3\text{O}^+]$ | $[\text{Ca}^{2+}]$ | $[\text{Cl}^-]$ |
|----|--------------------------|--------------------|------------------|
| a. | Disminuye | Aumenta | Aumenta |
| b. | Disminuye | Aumenta | No cambia |
| c. | Disminuye | No cambia | Aumenta |
| d. | No cambia | Aumenta | Aumenta |

La reacción que se produce es:



Al añadir CaCO_3 sin cambio de volumen, disminuye la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ al reaccionar con el anión CO_3^{2-} . Como consecuencia de la reacción, se disuelve más CaCO_3 , generando más iones calcio(2+), por lo que su concentración aumenta. El cloruro no interviene como reactivo y su concentración permanecerá constante.

La respuesta correcta es la **opción b**



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

22. Las formaciones de estalactitas y estalagmitas son depósitos de carbonato de calcio que se originan a partir de hidrogenocarbonato de calcio según la reacción en equilibrio



De acuerdo con este equilibrio, las mejores condiciones para la formación de estalactitas y estalagmitas se presentan cuando:

- Se evapora agua, pero no dióxido de carbono
- Se evapora dióxido de carbono, pero no agua
- Se evaporan dióxido de carbono y agua simultáneamente
- La disolución de hidrogenocarbonato de calcio se diluye

Para formar estos depósitos el equilibrio debe desplazarse hacia la formación de productos, por lo que las condiciones más favorables es disminuir la cantidad de $\text{CO}_2(\text{g})$ y $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, La respuesta correcta es la **opción c**

23. El dióxido de azufre es una sustancia de múltiples aplicaciones, entre ellas la conservación de carnes, vinos o cervezas. Su reacción con el dióxigeno, $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$, es exotérmica y está favorecida en condiciones de:

- Alta temperatura y alta presión
- Alta temperatura y baja presión
- Baja temperatura y alta presión
- Baja temperatura y baja presión

La reacción es exotérmica y ocurre con disminución del número de moles de sustancias al avanzar la reacción de reactivos a productos

- Al ser exotérmica un descenso de temperatura desplazará el equilibrio hacia la formación de productos.
- Al aumentar la presión, modificando el volumen, el sistema evolucionará en el sentido en el que se produzcan el menor número de moles gaseosos, es decir, hacia la formación de productos.

La respuesta correcta es la **opción c**

24. Los valores de la constante del producto iónico del agua, K_w , a 18 y a 25 °C son, respectivamente, $0,64 \times 10^{-14}$ y $1,00 \times 10^{-14}$. A partir de esta información, se puede concluir que:

- El pH del agua a 25 °C es menor que a 18 °C
- El agua es neutra solamente a 25 °C
- La ionización del agua es un proceso exotérmico
- El agua conduce mejor la electricidad a 18 °C que a 25 °C

Como al aumentar la temperatura la constante del equilibrio aumenta, esto indica que la transferencia de protones entre moléculas de agua es un proceso endotérmico, luego la **opción c es falsa**.

El equilibrio es $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{ac}) + \text{OH}^-(\text{ac})$ por lo que a cualquier temperatura, en el agua pura: $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})] = [\text{OH}^-(\text{ac})]$, luego la **opción b es falsa**.

Como $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})] \times [\text{OH}^-(\text{ac})]$, $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})] = [\text{OH}^-(\text{ac})] = \sqrt{K_w}$, entonces

$$18 \text{ }^\circ\text{C}: [\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})] = [\text{OH}^-(\text{ac})] = \sqrt{0,64 \cdot 10^{-14}} = 0,8 \times 10^{-7} \text{ M}$$





XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

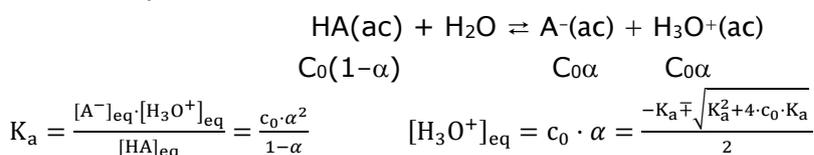
$$25\text{ }^\circ\text{C}: [\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})] = [\text{OH}^-(\text{ac})] = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \times 10^{-7}\text{ M}$$

Puesto que la concentración de iones a 18 °C es menor que a 25 °C, la conductividad será menor a menor temperatura, por lo que la **opción d** es **falsa**.

De los valores de $[\text{H}_3\text{O}^+(\text{ac})]$ se sigue que el pH a 18 °C ($pH = 7,10$) será mayor que a 25 °C $pH = 7,0$, luego será **cierta** la **opción a**

25. ¿Cuál de las siguientes situaciones generará una disolución acuosa con el valor del pH más bajo?
- Una concentración baja de un ácido con un valor de K_a bajo
 - Una concentración alta de un ácido con un valor de K_a alto**
 - Una concentración baja de un ácido con un valor de K_a alto
 - Una concentración alta de un ácido con un valor de K_a bajo

El equilibrio de transferencia de un protón de un ácido débil al agua está representado por la ecuación química



Se deduce que cuanto mayor sean K_a y c_0 , mayor será el valor de $c_0 \cdot \alpha$, mayor la $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y, en consecuencia, menor el pH .

Por tanto, la respuesta correcta es la **opción b**

26. De los indicadores ácido-base que se relacionan a continuación ¿cuál sería **el más idóneo** para utilizar en una valoración entre ácido nítrico e hidróxido de potasio?
- Fenolftaleína, $pK_a = 9,4$
 - Azul de bromotimol, $pK_a = 7,3$**
 - Azul de timol, $pK_a = 1,8$
 - Naranja de metilo, $pK_a = 3,5$

El más idóneo será el que tenga el pK_a más próximo al pH del punto de equivalencia. Puesto que la valoración es entre un ácido y una base fuertes, el pH del punto de equivalencia será 7, con lo que el más idóneo es el azul de bromotimol. La respuesta correcta es la **opción b**

27. De los siguientes pares de compuestos ¿cuál es el apropiado para formar una disolución reguladora?
- Nitrato de sodio y ácido nítrico
 - Nitrito de potasio y ácido nitroso**
 - Ácido clorhídrico y cloruro de sodio
 - Ácido clorhídrico y cloruro de amonio

Una disolución reguladora está constituida por un ácido o base débil y una sal en cuya composición figure la base o ácido conjugados correspondientes. La única opción que cumple este requisito la **opción b**, ya que el ácido nitroso es relativamente débil y la sal contiene la base conjugada de ese mismo ácido (nitrito)





XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

28. En una disolución acuosa saturada de fluoruro de magnesio, la concentración molar del catión magnesio es:
- $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{F}^-]$
 - $[\text{Mg}^{2+}] = K_{ps}(\text{fluoruro de magnesio})$
 - $[\text{Mg}^{2+}] = (K_{ps})^{1/2}(\text{fluoruro de magnesio})$
 - $[\text{Mg}^{2+}] = (K_{ps}/4)^{1/3}$

El equilibrio es: $\text{MgF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{MgF}_2(\text{ac}) \rightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{F}^-(\text{ac})$, y $[\text{Mg}^{2+}] = s$; $[\text{F}^-] = 2s$
 $K_{ps}(\text{MgF}_2) = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{F}^-]^2 = (s) \cdot (2s)^2 = 4s^3$

Luego $s = [\text{Mg}^{2+}] = \sqrt[3]{K_{ps}(\text{MgF}_2)/4}$ y la respuesta correcta es la **opción d**

29. La mejor forma de aumentar la solubilidad del hidróxido de plomo(II) es:
- Añadir más agua
 - Añadir nitrato de plomo(II)
 - Añadir hidróxido de sodio
 - Añadir ácido clorhídrico

Al ser un hidróxido se favorece su disolución con un reactivo ácido que reacciona con los OH^- para dar agua y desplazar el equilibrio de solubilidad hacia la formación de la fase disuelta disolverá. La respuesta correcta es la **opción d**

30. Para el equilibrio en medio acuoso $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{PbI}_2(\text{disuelto}) \rightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{I}^-(\text{ac})$, se disolverá más yoduro de plomo(II) cuando:
- Se adicione más yoduro de plomo(II)
 - Se adicione más agua
 - Se adicione yoduro de potasio
 - Se adicione nitrato de plomo(II)

Las opciones **a**, **c** y **d** hacen el sistema más insoluble al añadir un ion común y desplazar el equilibrio hacia el primer miembro, con formación de sólido. Por el contrario, al añadir agua, disminuye la concentración de los iones presentes, por lo que el equilibrio se desplaza para aumentarlos hacia el segundo miembro, la respuesta correcta es la **opción b**





XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

PROBLEMA 1

(20 puntos)

En 1972 se publicó en español *La amenaza de Andrómeda*, obra de *Michael Crichton*, que fue llevada al cine posteriormente. Narra la lucha de varios científicos por controlar una pandemia debida a un virus que viene a la Tierra en un satélite artificial. Dicho satélite cae en un pueblo y mata a todos sus habitantes excepto a dos personas, un viejo y un bebé. Esto les da pistas para combatir al virus ya que el viejo padece acidosis en sangre debido a que padece una úlcera sangrante y para combatir el dolor toma aspirinas y alcohol y el bebé llora desconsoladamente lo que ocasiona un problema de alcalosis en sangre.

La sangre en un humano sano y normal tiene un pH comprendido entre 7,35 y 7,45, tanto la acidosis ($7,35 > \text{pH} > 6,85$) como la alcalosis ($7,95 > \text{pH} > 7,45$), si están fuera de estos rangos, pueden ocasionar graves problemas de salud e incluso producir la muerte.

Uno de los mecanismos para controlar el pH de un sistema se basa en el equilibrio entre los aniones carbonato e hidrogenocarbonato.

- Escriba el equilibrio ácido-base para el comportamiento ácido del hidrogenocarbonato.
- Calcule la relación en moles entre el carbonato y el hidrogenocarbonato para que una disolución acuosa esté en el rango de *pH* indicado para la sangre en una persona sana y normal.
- Indique, cualitativamente, cómo cambia esa relación carbonato/hidrogenocarbonato en una persona que padece alcalosis sanguínea.

En la sangre, además de estos iones hay iones calcio y ortofosfato que forman compuestos insolubles como el carbonato de calcio y el ortofosfato de calcio que se pueden depositar en las paredes de las arterias originando arterioesclerosis, lo que puede ocasionar graves problemas de salud.

Con el fin de estudiar este problema disponemos en el laboratorio del instituto de una disolución cuya concentración es 10^{-3} M en ortofosfato y $1,5 \times 10^{-3}$ M en carbonato. Sobre ella añadimos gota a gota una disolución 5×10^{-3} M en calcio(2+).

- Proponga una estructura para el anión ortofosfato según la *Teoría de repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia*.



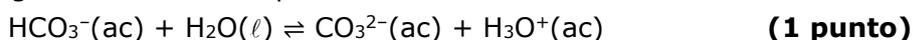
XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

E. Deduzca, cuantitativamente, la naturaleza del precipitado formado en primer lugar.

Datos: A 25 °C

$K_a(\text{hidrogenocarbonato}) = 4,7 \times 10^{-11}$; $K_{ps}(\text{carbonato de calcio}) = 8,7 \times 10^{-9}$;
 $K_{ps}(\text{ortofosfato de calcio}) = 2,07 \times 10^{-33}$

A. Según la teoría de Brønsted–Lowry, un ácido (HCO_3^-), cede un protón a la base (H_2O), luego la reacción en equilibrio es:



B. Como la constante es:

$$K_a = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} \quad \text{Se deduce que} \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

(1 punto)

(2 puntos)

Puesto que $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, operando para los dos valores límite de pH de la sangre en una persona sana, se obtiene que:

Para $\text{pH} = 7,35$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,47 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ Para $\text{pH} = 7,45$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,55 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

y

y

(2 puntos)

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} = 1,05 \times 10^{-3}$$

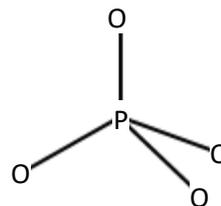
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}} = 1,32 \times 10^{-3}$$

(2 puntos)

C. Al aumentar el pH de la sangre, disminuye la concentración de H_3O^+ . Por tanto, aumentará la relación carbonato/hidrogenocarbonato ya que la constante de equilibrio no cambia su valor al no cambiar la temperatura.

(2 puntos)

D. El ion fosfato es PO_4^{3-} por lo que el número de electrones de valencia disponibles es: 5 del P + 24 (6×4) del O + 3 cargas negativas = 32 electrones en total. Puesto que el átomo central es el fósforo, disponemos los cuatro átomos con los electrones necesarios para un enlace sencillo, utilizando 8 electrones. Los restantes se utilizan para completar los octetos de los átomos terminales, 6 en cada oxígeno, con lo que se han utilizado todos los electrones. Al existir cuatro direcciones de enlace, el ion será un





XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

tetraedro con el fósforo en el centro y los cuatro oxígenos en los vértices.

(2 puntos)

Los equilibrios de solubilidad-precipitación de los dos precipitados que se forman son:

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{ac}) \rightarrow 3 \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2 \text{PO}_4^{3-}(\text{ac})$, caracterizado por

$$K_{\text{ps}}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}}^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{sat}}^2 = 2,07 \cdot 10^{-33}$$

(1 punto)

$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{ac})$, caracterizado por

$$K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}} = 8,7 \cdot 10^{-9}$$

(1 punto)

La cantidad de calcio(2+) necesaria en cada caso para que se inicie la precipitación es:

Para el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{ps}}[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]}{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{sat}}^2}} = \sqrt[3]{\frac{2,07 \cdot 10^{-33}}{(1,0 \cdot 10^{-3})^2}} = \sqrt[3]{2,07 \cdot 10^{-27}} = 1,27 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

(2 puntos)

Para el $\text{CaCO}_3(\text{s})$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} = \frac{K_{\text{ps}}(\text{CaCO}_3)}{[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}}} = \frac{8,7 \cdot 10^{-9}}{1,5 \cdot 10^{-3}} = 5,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

(2 puntos)

Por tanto, precipitará en primer lugar el ortofosfato de calcio ya que necesita una concentración de calcio(2+) menor que el carbonato de calcio.

(2 puntos)



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

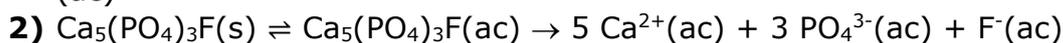
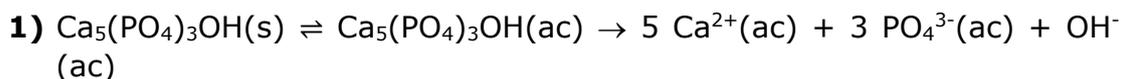
PROBLEMA 2

(20 puntos)

La fluoración del suministro de agua de una ciudad mediante fluoruro de sodio produce una concentración iónica en disolución de $5 \cdot 10^{-5}$ M. Si el agua suministrada a la ciudad es dura puede precipitar fluoruro de calcio en el proceso de fluoración.

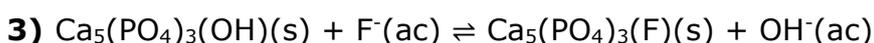
A. Calcule la concentración máxima de cationes Ca^{2+} que puede existir en el agua de suministro sin que se produzca precipitación en el proceso de fluoración. Ignore cualquier posible protonación del anión fluoruro.

Los iones fluoruro en el agua potable convierten la hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, de los dientes, soluble en medio ácido, en fluoroapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, muy poco soluble en medio ácido. Los equilibrios de solubilidad-precipitación de estas dos sustancias son:



B. Calcule las solubilidades molares de cada una de estas sustancias en agua a 25 °C

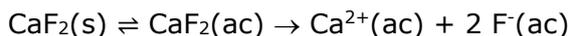
C. Para una reacción química, la variación de energía libre está relacionada con la constante de equilibrio de la reacción (K_{eq}) por la expresión $\Delta_r G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{eq}}$, siendo R la constante de los gases expresada en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ y T la temperatura en Kelvin. Calcule la variación de energía libre de la reacción de conversión de la hidroxiapatita en fluoroapatita en condiciones estándar a 25 °C.



Datos. $K_{\text{ps}}(\text{fluoruro de calcio}) = 3,8 \cdot 10^{-11}$; $K_{\text{ps}}(\text{hidroxiapatita}) = 1,0 \cdot 10^{-36}$; $K_{\text{ps}}(\text{fluoroapatita}) = 1,0 \cdot 10^{-60}$.

A. De acuerdo con el enunciado, la fluoración del agua con NaF produce una concentración iónica $5 \cdot 10^{-5}$ M, lo que supone que $[\text{Na}^+] = [\text{F}^-] = 5 \cdot 10^{-5}$ M.

El equilibrio de solubilidad-precipitación para el CaF_2 está representado por la ecuación química



Que está caracterizado por su constante del producto de solubilidad

$$K_{\text{ps}}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \cdot [\text{F}^-]_{\text{sat}}^2$$

(1 punto)

La $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{máx}}$ en disolución es la que corresponde a la disolución saturada. Por tanto



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

PROBLEMA 3

(20 puntos)

La actividad humana está provocando profundas transformaciones del medioambiente (aumento de la temperatura media de la Tierra, lluvia ácida, destrucción de la capa de ozono), derivadas del aumento de emisiones de gases procedentes de la utilización de combustibles fósiles como fuente de energía. Los científicos están trabajando intensamente para tratar de amortiguar, y reducir, estos efectos mediante la propuesta de nuevos modelos energéticos basados en energías renovables y su almacenamiento en vectores energéticos como es el hidrógeno. En este sentido, se ha propuesto que una forma de almacenar energía como hidrógeno es convertirlo en un compuesto que, al calentarlo, descomponga desprendiendo hidrógeno. Uno de este tipo de compuestos son los hidruros metálicos, entre ellos el hidruro de calcio, cuya reacción de descomposición conduce a la formación de calcio metálico e hidrógeno gas.

- Calcule la variación de energía Gibbs del proceso de desprendimiento de hidrógeno gas a 298,15 K en condiciones estándar
- Indique si es un proceso espontáneo en las condiciones indicadas
- Calcule la temperatura mínima necesaria para la producción espontánea de hidrógeno a 1 atm de presión. Suponga que $\Delta_r H^0$ y $\Delta_r S^0$ no varían en el intervalo de temperatura considerado
- Calcule el poder calorífico del hidrógeno cuando se utiliza como combustible en kJ/kg

Datos: $\Delta_f H^0[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = -241,8 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta_f H^0[\text{CaH}_2(\text{s})] = -189,3 \text{ kJmol}^{-1}$; $S^0[\text{CaH}_2(\text{s})] = 42,13 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $S^0[\text{Ca}(\text{s})] = 41,38 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $S^0[\text{H}_2(\text{g})] = 130,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- De acuerdo con los datos suministrados en el enunciado, para calcular $\Delta_r G^0$ utilizaremos la expresión

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

(3 puntos)

Aplicada a la reacción de descomposición



(2 puntos)

- Cálculo de $\Delta_r H^0$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0[\text{Ca}(\text{s})] + \Delta_f H^0[\text{H}_2(\text{g})] - \Delta_f H^0[\text{CaH}_2(\text{s})]$$

$$\Delta_r H^0 = 0 + 0 - (-189,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 189,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2 puntos)



XXXVI OLIMPIADA DE QUÍMICA ASTURIAS 2022

- Cálculo de $\Delta_r S^0$

$$\Delta_r S^0 = S^0[\text{Ca}(s)] + S^0[\text{H}_2(g)] - S^0[\text{CaH}_2(s)]$$

$$\Delta_r S^0 = (41,38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) + (130,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - (42,13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r S^0 = 129,65 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2 puntos)

$$\Delta_r G^0 = (189,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (298,15 \text{ K}) \cdot (0,12965 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_r G^0 = 150,65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2 puntos)

B. Puesto que $\Delta_r G^0 > 0$ el proceso no es espontáneo en las condiciones indicadas.

(1 punto)

C. Para que la reacción de descomposición del hidruro de calcio sea espontánea, son necesarias unas condiciones en las que $\Delta_r G^0 < 0$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0 < 0$$

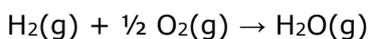
(2 puntos)

Puesto que tanto $\Delta_r H^0$ como $\Delta_r S^0$ no cambian en el intervalo de temperatura considerado,

$$T > \frac{\Delta_r H^0}{\Delta_r S^0} = \frac{189,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,12965 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1460 \text{ K}$$

(2 puntos)

D. La reacción de combustión del hidrógeno está representada por la ecuación



(2 puntos)

Con una variación de entalpía

$$\Delta_r H^0(298,15 \text{ K}) = \Delta_r H^0(\text{H}_2\text{O}(g)) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- Poder calorífico del hidrógeno

$$241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1 \text{ mol de H}_2}{2,0 \text{ g de H}_2} \cdot \frac{10^3 \text{ g de H}_2}{1 \text{ kg de H}_2} = 1,21 \cdot 10^5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg de H}_2}$$

(2 puntos)